

47. L. Gattermann und G. Wichmann: Ueber Aldehydblau.
(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in der nachfolgenden Mittheilung beschriebenen Versuche wurden unternommen, um die Constitution des historisch interessanten Aldehydgrüns aufzuklären, jenes ersten grünen Anilinfarbstoffes, welcher sich vor der Entdeckung des Jodgrüns vielfacher Anwendung erfreute und erst durch dieses entbehrlich gemacht wurde. Wenngleich wir zur Zeit das uns gesteckte Ziel noch nicht erreicht haben, so glaubten wir doch schon jetzt die bislang erzielten Resultate mittheilen zu dürfen, da diese vielleicht von einigem Interesse sind und wir in der nächsten Zeit unsere diesbezüglichen Versuche nicht fortsetzen können.

Was die Geschichte des Aldehydgrüns anbelangt, so fand Lauth im Jahre 1861, dass durch Einwirkung von Alkohol, Aceton, Holzgeist etc. auf Fuchsin bei Gegenwart von Zinnchlorür oder sauren Metallsalzen ein blauer Farbstoff erhalten wird, welcher seine Entstehung dem aus dem Alkohol etc. sich bildenden Aldehyd verdankt und auch am bequemsten aus Fuchsin und Aldehyd erhalten werden kann. Derselbe wurde von Edmund Willm (Wagner's Jahresberichte VIII [1862] und Polyt. Centralblatt 1862, p. 332) einer genaueren Untersuchung unterworfen und es ergab sich die Formel desselben als: $C_{12}H_{11}NO$. Obgleich dieses Blau auf Seide, Wolle und Baumwolle sehr reine und lebhaftere Nüancen lieferte, so war dasselbe technisch dennoch unbrauchbar, da es nicht dauerhaft ist und vor allem durch das Licht sehr bald verändert wird. Im Jahre 1862 fand dann Cherpin, Werkführer in der Färberei von Usèbe zu Paris, dass das unbeständige Blau durch Einwirkung von unterschwefligsaurem Natrium in ein stabiles Grün übergeführt wird, welches unter dem Namen Vert d'Usèbe, Aldehydgrün oder Anilingrün in den Handel gebracht und seiner Zeit in nicht unbeträchtlichen Mengen fabricirt wurde. Die Entdeckung dieses Farbstoffes soll auf eine sehr merkwürdige Weise gemacht sein:

Auf den Rath eines Photographen versuchte nämlich Cherpin das übliche photographische »Fixirungsmittel«, das unterschwefligsaure Natrium auch zur »Fixirung« des unbeständigen Blauen auf der Faser anzuwenden und bei dieser Gelegenheit machte er dann die Entdeckung, dass zwar nicht das Blau beständig, wohl aber in einen beständigen grünen Farbstoff verwandelt wird. Auch schweflige Säure und Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon können statt des unterschwefligsauren Natriums angewandt werden. Wissenschaftlich untersucht wurde das Aldehydgrün von A. W. Hofmann (diese Berichte III, 761), welcher für dasselbe die empirische Formel $C_{22}H_{27}N_3S_2O$

fund. Ueber die Constitution des Blaues sowie des Grüns war nichts Näheres bekannt; es war nur von verschiedenen Seiten die Vermuthung ausgesprochen, dass diese Farbstoffe Chinaldinderivate seien. Da der blaue Farbstoff ohne Zweifel einfacher zusammengesetzt ist als der Grüne, so haben wir uns zunächst die Erforschung der Zusammensetzung des ersteren zur Aufgabe gemacht.

Einwirkung von Aldehyd auf Pararosanilin in der Kälte.

Da chemisch reines Rosanilin resp. Fuchsin nur schwierig in grösseren Qualitäten zu beschaffen ist, so haben wir unsere Versuche zunächst mit dem leichter zugänglichen Pararosanilin ausgeführt, welches überdies seiner einfacheren Zusammensetzung wegen noch mancherlei Vortheile darbietet. Zur Darstellung des blauen Farbstoffes verfahren wir in folgender Weise:

5 g Pararosanilin wurden in einem Gemisch von 55 g concentrirter Salzsäure und 55 g Wasser gelöst und zu dieser Lösung unter guter Kühlung 22 g Aldehyd hinzugefügt. Bereits nach kurzer Zeit kann man den Beginn der Reaction erkennen, indem eine herausgenommene Probe sich in Wasser nicht mehr mit der rothen Fuchsinfarbe, sondern mit einer violetten Färbung löst. Mit der Zeit geht die Farbe immer mehr in Blau über und nachdem man das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln hat stehen lassen, zeigt die wässrige Lösung eine rein blaue Farbe. Man verdünnt die Farbstofflösung nun mit Wasser bis auf ca. 1 Liter und fügt dann so lange fein zerriebenes Kochsalz hinzu, bis dieses sich nur noch schwierig auflöst. Der blaue Farbstoff scheidet sich dadurch in dunkelblauen Flocken aus, welche an der Saugpumpe abfiltrirt, mit concentrirter Kochsalzlösung ausgewaschen und dann auf porösen Thonplatten gut getrocknet werden. Um den so erhaltenen rohen Farbstoff von anhängendem Kochsalz zu befreien, löst man ihn in absolutem Alkohol auf, filtrirt vom Ungelösten ab, und lässt das Filtrat zum Verdunsten des Alkohols unter häufigem Umrühren längere Zeit in einer grossen, flachen Schale bei Zimmertemperatur stehen. Es bleibt dann der reine Farbstoff in Form einer prächtig broncefarbenen, dunkelblauen Kruste zurück, welche zum Zwecke der Analyse fein zerrieben und, da sie sehr hygroskopisch ist, über Schwefelsäure aufbewahrt wird.

Die Analyse des Farbstoffes ergab folgende Werthe:

I. 0.3486 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0.0048 g Asche = 1.35 pCt.

II. 0.2081 g = 0.2053 g aschenfreie Substanz gaben 0.4965 g Kohlensäure und 0.1275 g Wasser.

III. 0.2076 g = 0.2048 g aschenfreie Substanz lieferten bei 15° C. und 742 mm B, 11.9 ccm Stickstoff.

IV. 0.3420 g = 0.3364 g aschenfreie Substanz lieferten 0.1625 g Chlorsilber.

V. 0.3957 g = 0.3904 g aschenfreie Substanz verloren bei 105° 0.0376 g Wasser.

In Procenten:

C	65.96 pCt.
H	6.90 »
N	6.64 »
Cl	11.95 »
H ₂ O	9.63 »

Die Chlorbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass die in Wasser gelöste Substanz mit reinem Natron versetzt und dann von der ausgeschiedenen freien Farbbase abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor in der bekannten Weise gefällt. Es sei darauf hingewiesen, dass bei der grossen Hygroskopicität des Farbstoffpulvers die Wasserstoffbestimmungen stets zu hoch ausfallen mussten, da bereits beim Abwägen dasselbe mit Begierde Wasser anzog.

Was die Eigenschaften des Farbstoffes anbelangt, so stellt derselbe ein dunkelblaues Pulver dar, welches beim Reiben oder Drücken einen schönen broncefarbenen Metallglanz zeigt. Das Blau ist in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich, konnte jedoch unter keinen Umständen aus diesen Lösungen in krystallisirtem Zustande erhalten werden. In Aether, Benzol, Ligroin etc. ist es vollkommen unlöslich. Dasselbe ist, wie aus der Analyse und der Bildung hervorgeht, ein salzsaures Salz; versetzt man es mit concentrirter Salzsäure, so vermag es noch mehr von dieser zu binden; das so erhaltene Salz ist jedoch nicht mehr blau, sondern röthlichgelb gefärbt. Versetzt man die wässrige Lösung des Farbstoffes mit Alkalien, so scheidet sich die freie Farbbase in Form hellrother Flocken ab: auch diese konnte nicht in Krystallen erhalten werden.

Einwirkung von Paraldehyd auf Pararosanilin in der Kälte.

Da es wahrscheinlich war, dass die Farbstoffbildung einfach auf eine Chinaldinsynthese hinausläuft, so versuchten wir, ob vielleicht die Döbner-Miller'sche Methode auf das Pararosanilin angewendet den gleichen Farbstoff wie gewöhnlicher Aldehyd lieferte. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von 10 g Pararosanilin in einem Gemische von 25 g concentrirter Salzsäure und 16 g Wasser unter Abkühlung mit 20 g Paraldehyd versetzt und das Reaktionsgemisch 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit löste sich das Reactionsproduct genau wie oben beschrieben in Wasser mit rein blauer Farbe. Der Farbstoff wurde nun in der gleichen Weise wie oben ausgefällt, gereinigt und analysirt.

Die Analyse ergab:

- I. 0.255 g Substanz lieferten 0.6120 g Kohlensäure und 0.1582 g Wasser.
 II. 0.2173 g Substanz gaben bei 14° C. und 736 mm Barometerstand 14.4 ccm Stickstoff.
 III. 0.4152 g Substanz gaben 0.1993 g Chlorsilber.
 IV. 0.3832 g verloren bei 105° C. 0.0364 g Wasser.

In Procenten:

C	65.46	pCt.
H	6.89	»
N	7.55	»
Cl	11.87	»
H ₂ O	9.49	»

Die so erhaltene Substanz hat also die gleiche Zusammensetzung wie die mit gewöhnlichem Aldehyd gewonnene, wie denn auch sämtliche Eigenschaften von beiden die gleichen sind.

Da auf diese Weise aus 10 g Pararosanilin ca. 10—12 g reiner Farbstoff erhalten werden, während der einfache Aldehyd eine bei weitem schlechtere Ausbeute lieferte, so haben wir zu den weiteren Versuchen uns stets der letzteren Methode bedient.

Das Aldehydblau, wie wir kurz unsern Farbstoff bezeichnen wollen, zeigt durchaus die Eigenschaften der Fuchsinfarbstoffe. Reducirt man dasselbe, z. B. mit Zinkstaub und Salzsäure, so erhält man eine farblose Lösung, aus welcher Alkalien die Leukobase in Form farbloser Flocken abscheiden. Leider gelang es uns auch nicht, die Leukobase oder ein Derivat derselben in krystallisirter Form zu erhalten. Die Leukobase löst sich in Salzsäure farblos auf, färbt sich jedoch bald an der Luft blau, und nimmt sofort wieder die ursprüngliche, tiefblaue Färbung an, wenn man ein Oxydationsmittel, etwa Bleisuperoxyd u. s. w. hinzufügt.

Zusammensetzung und Constitution des Aldehydblau.

Um die Constitution des Aldehydblau aufzuklären, versuchten wir zunächst ob nicht in ähnlicher Weise, wie dies beim Fuchsin der Fall ist, durch Einwirkung von Salzsäure bei höherer Temperatur ein einfacheres Zersetzungsproduct zu erhalten sei. Der Farbstoff wurde zu diesem Zwecke 5 Stunden in einer Bombe mit concentrirter Salzsäure auf 220° erhitzt. Beim Oeffnen der Bombe zeigte sich etwas Druck, während der Inhalt derselben verändert war. Die mit Thierkohle behandelte Lösung schied auf Zusatz von Ammoniak eine farblose Base ab, welche sich bald etwas dunkler färbte, jedoch auf keine Weise krystallisirt erhalten werden konnte. Die salzsaure Lösung derselben gab mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Goldchlorid u. s. w. amorphe flockige Niederschläge, aus denen ebenfalls keine krystallisirte

Substanz erhalten werden konnte, so dass wir davon Abstand nehmen mussten, auf diesem Wege die Constitution des Farbstoffes zu ermitteln.

Wir kamen jedoch zum Ziele, als wir das Aldehydblau der trockenen Destillation unterwarfen. Erhitzt man dasselbe in einem Reagenzrohre zunächst über der leuchtenden Flamme, so entweichen anfangs Salzsäure und Wasser, welch' letzteres man mit Fließpapier aus dem Rohre entfernt. Bald beginnt jedoch die Masse sich aufzublähen; man bemerkt einen intensiven Chinolingeruch, während an den kälteren Theilen des Rohres ein schweres Oel sich condensirt, welches nach kurzer Zeit glasartig erstarrt.

Weist schon der intensive Geruch nach Chinolinbasen darauf hin, dass in dem Aldehydblau ein Chinolinderivat vorliegt, so wurde dies noch weiterhin durch die Untersuchung des bei der trockenen Destillation erhaltenen festen Körpers bekräftigt. Derselbe wurde, da er aus den üblichen Lösungsmitteln nicht krystallisiren wollte, zur Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Thierkohle einige Zeit gekocht, und dann durch Ammoniak wieder abgeschieden. Er wurde so in Form farbloser Flocken erhalten, welche über Schwefelsäure getrocknet der Analyse unterworfen wurden. Diese ergab:

I. 0.1708 g Substanz gaben 0.5249 g Kohlensäure und 0.0994 g Wasser.

II. 0.0964 g Substanz gaben bei 12° C. und 753 mm Barometerstand 8 ccm Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₉ N
C	83.81 pCt.	83.92 pCt.
H	6.47 »	6.29 »
N	9.76 »	9.79 »

Der Substanz kommt also die Zusammensetzung eines Methylchinolins zu. Die Methylchinoline sind nun aber sämmtlich Flüssigkeiten, so dass unser Körper nicht als solches aufgefasst werden konnte, wie denn überhaupt sein ganzes Verhalten ihn als einen höher molecularen kennzeichnete. Derselbe erinnerte jedoch an ein polymeres Chinolin, das sogenannte Claus'sche Dichinolin, welches durch Erhitzen von salzsaurem Chinolin auf höhere Temperatur erhalten wird. Um diese Vermuthung durch eine directe Synthese zu bestätigen, erhitzen wir salzsaures Chinaldin 8 Stunden auf ca. 220°. Nachdem das unveränderte Chinaldin durch Behandlung mit Wasserdampf abgetrieben war, hinterblieb auch hier ein amorpher, nicht flüchtiger Körper, welcher alle Eigenschaften des aus dem Aldehydblau erhaltenen zeigte, so dass jener demnach ohne Zweifel ein Polychinaldin vorstellt.

Dasselbe löst sich in Alkohol leicht auf, konnte jedoch daraus nicht krystallisirt erhalten werden. Die salzsaure Lösung der Base

giebt ein hellgelbes Platindoppelsalz, eine farblose Quecksilberchlorid-Verbindung, sowie ein rothes Chromat. Mit Bromwasser erhält man ein schwer lösliches Bromderivat. Die alkoholische Lösung giebt auf Zusatz von Pikrinsäure einen schön gelben Niederschlag, auf welchen wir später noch zurückkommen werden. Die freie Base schmilzt unzersetzt, jedoch nicht scharf; bei höherem Erhitzen zersetzt sie sich beträchtlich. Im Vacuum ist sie ohne Zersetzung destillirbar, so dass man sie auch auf diese Weise reinigen kann. Die Verwandtschaft des Claus'schen Dichinolins und unserer Base giebt sich noch darin zu erkennen, dass beide sich in Salzsäure mit intensiv rother Farbe auflösen.

Wir versuchten nun die Moleculargrösse unserer Base zu ermitteln, und zwar zunächst mit Hülfe der Raoult'schen Methode. Allein diese führte uns nicht zum Ziele, da einerseits unsere Substanz äusserst schwierig rein zu erhalten ist und andererseits bei der Lösung in Eisessig noch Salzbildung eintritt, welche die Moleculargewichtsbestimmung sehr complicirt. Wohl aber erreichten wir unser Ziel durch die Analyse der bereits oben beschriebenen Pikrinsäureverbindung. Dieselbe ergab:

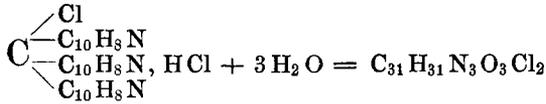
- I. 0.8340 g Substanz gaben 0.4654 g pikrinsaures Ammon.
 II. 0.5322 g Substanz (von einer neuen Darstellung herrührend) gaben 0.2938 g pikrinsaures Ammon.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $(C_{10}H_9N)_3 + 2C_6H_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$
Pikrinsäure	51.95	51.39	51.63 pCt.

Das Polychinaldin ist demnach mit Wahrscheinlichkeit als ein Trichinaldin aufzufassen und seine Constitution wird sich wohl in der Weise erklären lassen, dass im Chinaldin eine C—N-Bindung gelöst ist und dass drei Moleküle davon zu einem 6gliedrigen Ringe zusammengetreten sind, wie er sich ja auch bei der Polymerisation der Cyansäure u. s. w., so gern bildet.

Es ist damit wahrscheinlich gemacht, dass das Aldehydblau in der That, wie wir vermuthet, ein Chinolinderivat ist. Da die drei Amidogruppen des Pararosanilins unter einander vollkommen gleichwertig sind, so war es von vornherein sehr wahrscheinlich, dass auch von einer jeden die Chinaldinbildung ausgehe und dass das Aldehydblau demnach ein Salz des Trichinaldylcarbinols sein würde. Um auf eine unangegriffene Amidogruppe direct zu prüfen, haben wir salpetrige Säure auf das Blau einwirken lassen; wir konnten jedoch keine Diazotirung und Stickstoff-Entwicklung beobachten, so dass sich die obige ausgesprochene Vermuthung vollkommen bestätigte. Betrachten wir nun einmal die Resultate der Analysen, so zeigt sich, dass diese

ziemlich gut auf ein wasserhaltiges Chlorhydrat eines Trichinaldylcarbinols stimmen, nämlich auf:



	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}_2$	I.	II.
C	65.96	65.96	65.46 pCt.
H	5.50	6.90	6.89 »
N	7.45	6.64	7.55 »
Cl	12.59	11.95	11.87 »
H ₂ O	9.57	9.63	9.49 »

Zwar lassen die Analysen manches zu wünschen übrig; allein es muss bedacht werden, dass wir keine krystallisirten Substanzen unter Händen hatten und dass bei unseren Reinigungsmethoden nur eine Trennung der unorganischen von den organischen Körpern stattfand, dass geringe Verunreinigungen durch letztere jedoch nicht wie sonst üblich in der Mutterlage entfernt, sondern da das Lösungsmittel vollkommen verdampft werden musste, bei der analysirten Substanz blieben. Den mangelhaften Ausfall der Wasserstoffbestimmungen haben wir bereits oben durch die grosse Hygroskopicität des Farbstoffes begründet. Andererseits ist auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass in dem Farbstoffe hydrirte Chinolinreste vorkommen. Dass in dem Aldehydblau trotz seiner amorphen Natur wirklich ein einheitlicher Körper vorliegt, wird dadurch wahrscheinlich, dass ausser den beiden angeführten Analysen bei einer grossen Anzahl erneuter Darstellungen stets annähernd die gleichen Analysenwerthe erhalten wurden.

Einwirkung von Paraldehyd auf Rosanilin in der Kälte.

Um die aufgestellte Formel noch weiter zu bestätigen, haben wir auch unter den gleichen Verhältnissen Paraldehyd auf Rosanilin einwirken lassen und so ebenfalls einen blauen Farbstoff erhalten, welcher in seinem gesammten Verhalten dem Aldehydblau gleicht. Die Analyse desselben ergab:

I. 0.2268 g Substanz gaben 0.5524 g Kohlensäure und 0.1435 g Wasser.

II. 0.2096 g Substanz gaben bei 8° C. und 740 mm Bar. 13.3 ccm Stickstoff.

III. 0.3944 g Substanz gaben 0.1976 g Chlorsilber.

IV. 0.4677 g Substanz verloren bei 105° C. 0.0426 g Wasser.

Berechnet		
für C	$\begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{C}_{10}\text{H}_7\text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N} \\ \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N} \end{array}$	$, \text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$
	C	66.44
	H	5.71
	N	7.27
	Cl	12.28
	H ₂ O	9.34
		Gefunden
		66.43 pCt.
		7.03 »
		7.46 »
		12.24 »
		9.11 »

Dieses Blau ist also durchaus analog dem obigen zusammengesetzt und unterscheidet sich von ihm nur dadurch, dass es seiner Entstehung nach statt des einen Chinaldinrestes einen Dimethylchinolinrest enthält. Beim Erhitzen entwickelt es ebenfalls einen intensiven Chinolin-geruch und liefert ein dem Trichinaldin vollkommen gleichendes Destillat.

Versuche, das Aldehydblau in Aldehydgrün überzuführen.

Nachdem so die Constitution der vermeintlichen Muttersubstanz des Aldehydgrüns mit Wahrscheinlichkeit ermittelt war, versuchten wir nun dieses selbst aufzuklären.

Zur Darstellung des Aldehydgrüns wurde nach den entsprechenden Patentvorschriften eine wässrige Lösung des Blauen mit Schwefelwasserstoffwasser auf 100° erwärmt und allmählich eine gesättigte wässrige Lösung von schwefliger Säure hinzugefügt. Wie angegeben entstand hierbei ein hellblauer Niederschlag, allein die Lösung zeigte nicht die Spur einer grünen Farbe. Wir haben versucht nach den verschiedensten Vorschriften und unter den verschiedensten Verhältnissen das Blau in Grün überzuführen, allein stets ohne Erfolg, so dass wir zu dem Schlusse kommen mussten, dass unser Blau gar nicht die Muttersubstanz des Aldehydgrüns sei. Woraus entsteht denn nun aber das Aldehydgrün? Diese Frage war leicht zu beantworten. Beim ersten Ausfällen des Aldehydblauen erhält man neben dem ausgefallten Farbstoff noch ein intensiv blaugefärbtes Filtrat. Versetzt man dieses mit Alkali so fallen beträchtliche Mengen einer Base aus, welche nach der Filtration sich in Salzsäure wieder mit blauer Farbe lösen. Behandelt man diese Lösung wie oben beschrieben mit Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure, so erhält man mit grösster Leichtigkeit eine prächtig grüengefärbte Lösung, und zwar ohne dass sich wie oben daneben ein hellblauer Niederschlag bildet. Bei der Einwirkung von Aldehyd auf Rosanilin entstehen demnach zwei verschiedene blaue Farbstoffe, von denen der eine durch Kochsalz ausgefällt wird, während der andere in Lösung bleibt. Ersterer liefert bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure kein Grün, sondern nur

einen unlöslichen hellblauen Niederschlag; letzterer bildet hingegen nur das Aldehydgrün.

Wir haben bei dieser Gelegenheit auch mit dem Aldehydgrün einige Versuche ausgeführt. Versetzt man dasselbe mit Alkalien, so scheidet sich die Farbbase in Form von hellgrünen Flocken ab, welche sich in Alkohol lösen, bislang jedoch nicht krystallisirt erhalten werden konnten. Erhitzt man die Base, so zersetzt sie sich und man beobachtet dabei einerseits den Geruch nach Schwefelverbindungen, andererseits nach Chinolinbasen, so dass das Aldehydgrün ohne Zweifel ein schwefelhaltiges Chinolinderivat ist.

Practische Verwerthung des Aldehydblaues.

Das Aldehydblau ist aus verschiedenen Gründen practisch im Grossen nicht zu verwerthen. Zunächst würde der Preis desselben ein viel zu hoher sein, als dass es mit anderen blauen Anilinfarbstoffen concurriren könnte. Obwohl dasselbe ziemliche Verwandtschaft zur Faser besitzt, so ist es zum Färben jedoch unbrauchbar, da es nicht sehr lichtbeständig ist.

Immerhin hat dasselbe jedoch wissenschaftliches Interesse gewonnen, indem nach gütiger Mittheilung des Hrn. Prof. Fr. Merkel hieselbst, dasselbe sich vortrefflich zum Färben mikroskopischer Präparate eignet. Herr Prof. Merkel hatte die Güte, uns hierüber Folgendes mitzutheilen:

»Den blauen Farbstoff, welchen Sie mir vor längerer Zeit zu histologischen Proben übergeben haben, untersuchte ich auf seine Brauchbarkeit für Gewebefärbungen genau. Es stellte sich heraus, dass er für Präparate, welche mit Chromverbindungen behandelt waren (Chromsäure, Müller'sche Flüssigkeit, Flemming's Mischung), nicht geeignet ist. In Alkohol gehärtete Präparate sind dagegen sehr leicht färbbar und zwar finde ich, dass der Farbstoff ein gutes Kernfärbmittel darstellt, und dass er besonders für Kernheilungsfiguren vorzüglich ist, indem er auch der achromatischen Substanz, welche — wie schon der Name sagt — gar keine Farbe annehmen will, einen leichten Ton verleiht.

Eine weitere nicht unwichtige Eigenschaft des Farbstoffes ist es, dass er die Pyramidenzellen in der Rinde des Grosshirns mit sämmtlichen Fortsätzen färbt, während die granulirte Substanz der Rinde nur sehr wenig Farbe aufnimmt.«

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass die Reaction von Aldehyd und Paraldehyd auf Pararosanilin anders verläuft, wenn man sie in der Wärme, etwa bei 50^o, vornimmt. Man erhält hier zwar auch einen blauen Farbstoff, allein derselbe besitzt eine andere Zusammen-

setzung als der oben beschriebene. Er unterscheidet sich von jenem vor Allem dadurch, dass er weniger Kohlenstoff, dafür mehr Chlor als jener enthält. Wir haben denselben jedoch keiner näheren Untersuchung unterworfen.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

48. J. W. Brühl: Apparat zum Ausfrieren unter Abschluss von Feuchtigkeit und Luft.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Der nebenstehend skizzierte, in meinem Laboratorium benutzte Apparat hat sich als sehr bequem erwiesen, um einen in Lösung befindlichen Körper unter Abschluss von Feuchtigkeit und eventuell auch von Luft durch Kälte auszukristallisiren und von der Mutterlauge zu trennen. Er wird ferner angewandt, um bei niederen Temperaturen flüssige Substanzen mit gasförmigen zu sättigen und die hierdurch gebildeten festen Verbindungen im reinen Zustande abzuscheiden.

Das Gefäß *A*, eine abgesprengte Präparatenflasche, dient zur Aufnahme der Kältemischung. In dem Halse befindet sich ein Kautschukstopfen, in dessen seitlicher Bohrung das mit Druckquetschhahn versehene Abflussrohr *a* angebracht ist. Durch die centrale Bohrung ist, leicht auf und ab schiebbar, der Recipient *B b* eingeführt. Derselbe besteht aus zwei aneinander geschmolzenen Glasröhren, von denen die weitere *B* circa 1 mm Wandstärke besitzt. Das engere Rohr *b* ist bei *f* in eine Spitze ausgezogen. In den trichterförmigen Theil von *B* ist ein kleiner Platinconus *g*, dessen Spitze mit einer feinen Nadel durchbohrt ist, eingesetzt. Die obere Oeffnung des Gefäßes *B* wird von einem mehrere Millimeter dicken Ring *c* von weichem rothen Kautschuk fest umspannt. Auf diesen Ring passt vollkommen luftdicht die oben tubulirte Glasglocke *C*. Man kann dieselbe durch Absprengen aus einer Flasche herstellen. Der Tubulus wird entweder, wie in der Zeichnung, durch ein mit Schraubenquetschhahn versehenes Chlorcalciumrohr verschlossen, oder es werden, falls man Gase einleiten will, die Leitungsröhren hindurch geführt. Das ausgezogene Ende des Rohres *b* wird bei *f* mittelst eines Kautschukschlauchs mit dem unten abgeschrägten Hahnrohr *D* verbunden, welches in die seitlich tubulirte dickwandige Flasche *E* einmündet.